

25.1.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年11月17日
Date of Application:

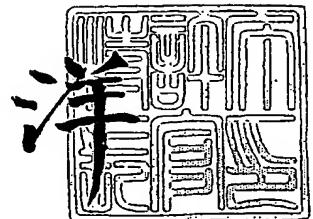
出願番号 特願2004-333190
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2004-333190]

出願人 横浜ゴム株式会社
Applicant(s):

2005年 1月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P20040263
【提出日】 平成16年11月17日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】
 C08L 7/02
 C08L 9/10
 C08J 3/00
 C08K 5/09
 C08K 5/24

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 金成 大輔

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 川面 哲司

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 鈴木 洋介

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-415058
【出願日】 平成15年12月12日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9801418

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

ゴムラテックスをパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させることを特徴とするラテックスからゴムを製造する方法。

【請求項2】

ゴムラテックスの固形分濃度（乾燥ゴム分）が60重量%以下である請求項1に記載のゴムの製造方法。

【請求項3】

パルス燃焼の周波数が250～1200Hzであり、ラテックスを噴射する乾燥室の温度を140℃以下とした請求項1又は2に記載のゴムの製造方法。

【請求項4】

ゴムラテックスが天然ゴムラテックスである請求項1～3のいずれか1項に記載のゴムの製造方法。

【請求項5】

前記パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下の噴射乾燥を天然ゴムラテックスに恒粘度剤を添加して実施する請求項4に記載の方法。

【請求項6】

前記恒粘度剤の配合量がラテックス中の固形分100重量部当り0.001重量部以上である請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記恒粘度剤がヒドロキシルアミン、セミカルバジト及びジメドンからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物である請求項5又は6に記載の方法。

【請求項8】

請求項1～7に記載の方法で得られるゴム組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ゴムラテックスからゴムを製造する方法

【技術分野】

【0001】

本発明はゴムラテックスからゴムを製造する方法に関し、更に詳しくは生産性及び熱効率が良好でゴムの品質の劣化を抑えたゴムラテックスからゴム、特に天然ゴムを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在天然ゴムは、ゴムの木から樹液を入手で採取し、ろ過した後、そのラテックスを凝固させて絞り、シート状又はブロック状にして原産地から出荷されている。このように、天然ゴムの重要性がむしろ高まりつつある現在においても、相変わらず人手に頼ってゴムラテックスからゴムを製造しているのが現状である。またラテックスの凝固工程、水洗工程、そして乾燥工程といったプロセス、特にその乾燥工程は得られるゴムの製品粘度などに大きな影響を及ぼし、ゴム品質のバラツキの面から現在のゴムラテックスからのゴムの製造方法は十分とはいえないものがある。かかる観点から特許文献1には生産性と品質の改良が可能な製造方法が提案されている。

【0003】

また、乳化重合によって得られる合成ゴムラテックスも、食塩水と稀硫酸などの酸を加えて凝固させ、得られたクラムを漿液（セラム）と分離、洗浄後、スクリュー押出機型の乾燥機に投入して乾燥後、計量と包装というプロセスで行われており、天然ゴムと同様、一度凝固させてから水を取り除く工程に時間がかかり、大掛かりな設備を必要としているのが現状である。

【0004】

【特許文献1】特開2003-26704号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明は、天然ゴムに限らず、乳化重合で得られる合成ゴムも含んだ広く一般的なゴムラテックスからゴムを製造するにあたり、作業性や熱効率を大幅に改良しつつ得られるゴムが従来の加熱乾燥で生じるおそれがあるゴムの熱劣化やゲル化を抑制して品質のすぐれたゴムを製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に従えば、ゴムラテックスをパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させることによってラテックスからゴムを製造する方法が提供される。

【0007】

本発明に従えば、またゴムラテックスとして恒粘度剤を含む天然ゴムラテックスを用いた天然ゴムの製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明に従えば、酸等による凝固や自然凝固などの従来のプロセスに代えて、パルス燃焼でゴムラテックスを瞬時に乾燥させるので、生産性及び熱効率の大幅な向上が達成され、さらに従来の加熱乾燥で生じるゴムの熱劣化やゲル化が抑制されることにより、ゴム品質のコントロールがはるかに容易になる。またゲル化が抑制されることにより粘度が低下し、ゴムの素練り工程が従来より簡略化できるなどの利点もある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明に従えば、天然ゴムラテックス又は乳化重合によって合成した合成ゴムラテックスを、例えば特開平7-71875号公報などに記載のパルス衝撃波を発生させるパルス

燃焼機を用いて、乾燥してゴムを製造する。本発明ではこのようなパルス燃焼機を用いて、好ましくは固体分濃度60重量%以下のラテックスを、好ましくは周波数250～1200Hz、更に好ましくは300～1000Hzで、好ましくは温度140℃以下、更に好ましくは40～100℃の条件下に乾燥室にラテックスを噴射乾燥させる。

【0010】

本発明に従って乾燥されるゴムラテックスの固体分（乾燥ゴム分）濃度は60重量%以下であるのが好ましく、20～50重量%であるのが更に好ましい。この固体分濃度が60重量%を超えると、ラテックスの粘度が高くなると同時に安定性が低下するため、パルス衝撃波乾燥機に投入する際、輸送管内部で凝固したり、燃焼室への噴射がうまく行われないなどの不具合が生じる可能性がある。またこの固体分濃度が低すぎる場合は乾燥自体には問題はないが、単位時間に乾燥できるラテックスの量が減り、生産性が劣るので実用上問題が生じることがある。

【0011】

天然ゴムは、経時的に粘度が増大していくことが一般的に知られている。このため従来から天然ゴム中に恒粘度剤を含ませることによって天然ゴムの粘度上昇を抑えることが行われている場合がある。本発明においても、必要に応じ、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射乾燥させる天然ゴムラテックス中に恒粘度剤を配合することができる。

【0012】

本発明において使用することができる恒粘度剤としては、前記パルス乾燥条件下において分解するおそれのない従来から一般に使用されている任意の恒粘度剤を用いることができ、具体的には例えばヒドロキシルアミン、セミカルバジド、ジメドンなどの少なくとも一種を用いることができる。これらの恒粘度剤は原料天然ゴムラテックス中の固体分（乾燥ゴム分）100重量部に対し0.001重量部以上、好ましくは0.01～3重量部を添加する。恒粘度剤の配合量が少な過ぎると恒粘度化効果が十分でなくなるおそれがある。

【0013】

前記恒粘度剤の具体例としては、例えば硫酸ヒドロキシルアミン（ $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ）、セミカルバジド（ $\text{NH}_2\text{CONHNH}_2$ ）、ジメドン（1, 1-ジメチルシクロヘキサン-3, 5-ジオン）などをあげることができるが本発明の範囲をこれらに限定するものではない。

【0014】

本発明に従ったゴムラテックスの乾燥方法には、予めゴム配合成分（例えば老化防止剤、各種カーボンブラック、各種シリカ、その他のフィラー、オイル、可塑剤、架橋剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、しやすく解剤、着色剤、カップリング剤、防腐剤）などの第三成分の水溶液、水分散液及び／又は親水性の有機溶液をラテックスに混合して配合成分を含むゴムを得ることができる。また、2種以上のラテックスを所望の割合であらかじめ混合して、異種ゴムのブレンドを直接得ることもできる。

【実施例】

【0015】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0016】

実施例1及び比較例1

比較例1として従来から行われている天然ゴム（リブド・スマートド・シート（RSS））の製造方法を示す。天然ゴムラテックスを採取後、異物を除去し、ギ酸を加えて凝固させ、ロールを通して水分を除去（シーティング）し、陰干した未燻製シートを水洗し、70℃で6～8日間燻煙しながら乾燥し、選別および等級分けを行い、パッキングされて製造されている。

【0017】

一方、実施例1ではアンモニア添加により安定化させた天然ゴムラテックス（タイ産、

固体分濃度約35重量%) 5リットルを不純物をろ過した後、周波数1000Hz、温度60℃の条件でパルス衝撃波乾燥機（パルテック社製ハイバルコン）を用いて噴射して乾燥させた。実施例1及び比較例1のラテックスの乾燥時間を表Iに対比した。表Iの結果から明らかなように、本発明に従った実施例1では5リットルのラテックスを処理する乾燥時間が約3時間に短縮された。なお、乾燥時間はパルス衝撃波乾燥機の処理能力であり、実際に水分が除去されるのに要する時間は1秒以下である。乾燥機の規模により、単位時間に乾燥できるラテックスの量が決定される。本発明に従った実施例1で用いた乾燥機の処理能力は約2kg/時である。

【0018】

【表1】

表1

比較例1（従来例）		実施例1	
工程	所要時間	工程	所要時間
1)タッピング（採取）	—	1)タッピング（採取）	—
2)不純物の除去	—	2)不純物の除去	—
3)酸添加、凝固	0.5日	3)パルス燃焼乾燥	3時間
4)水洗	0.5日		
5)乾燥（スモーク）	6日		
合計処理時間	約7日	合計処理時間	3時間

【0019】

実施例2及び比較例2

実施例1で得られた天然ゴムと市販の天然ゴム（RSS#1）とのゴム物性を比較した。即ち、表IIに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.7リットルのバンバリーミキサーで5分間混練し、140℃に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を8インチオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物のムーニー粘度（ML₁₊₄ 100℃）をJIS K-6300-1に準拠して測定し、結果を表IIに示した。

【0020】

次に得られたゴム組成物を15×15×0.2cmの金型中で150℃で30分間加硫して加硫ゴムシートを得、以下に示す試験法でゴム物性を測定した。結果は表IIに示す。

【0021】

300%モジュラス(MPa)：JIS K-6251（JIS3号ダンベル）に準拠して測定

破断強度：JIS K-6251（JIS3号ダンベル）に準拠して測定

破断伸び：JIS K-6251（JIS3号ダンベル）に準拠して測定

【0022】

表IIの結果から明確なように、本発明に従った実施例2では、破断物性は同等で、ムーニー粘度が低下しており、加工性が向上する。

【0023】

【表2】

表II

原料名	比較例2	実施例2
天然ゴム (RSS#1)	100	-
天然ゴム*1 -	-	100
HAF級カーボン (ショウブラックN339, 昭和キャボット)	50	50
酸化亜鉛 (酸化亜鉛3種, 正同化学工業)	3	3
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸YR, 日本油脂)	2	2
アロマオイル (エキストラクト4号S, 昭和シェル石油)	5	5
硫黄 (金華印微粉硫黄、鶴見化学工業)	2	2
加硫促進剤 (ノクセラーネS-F, 大内新興化学工業)	1	1
<u>未加硫物性</u>		
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄)	95	91
<u>加硫後の材料物性(室温)</u>		
300%モジュラス (MPa)	17.5	16.6
破断強度 (MPa)	30.9	30.4
破断伸び (%)	495	516

*1 : 実施例1で製造した天然ゴム

【0024】

実施例3及び比較例3

比較例3として従来から行われている乳化重合SBRの製造方法を示す。重合したSBRラテックスからモノマーを除去した後、食塩を加えてクリーム化させ、次いで稀硫酸を加えて凝固させる。凝固タンクのプロペラで激しく攪拌し、凝固したクラムを破碎し、漿液(セラム)と分離した後洗浄し、スクリュー押出し機式の乾燥機などを通して乾燥される。

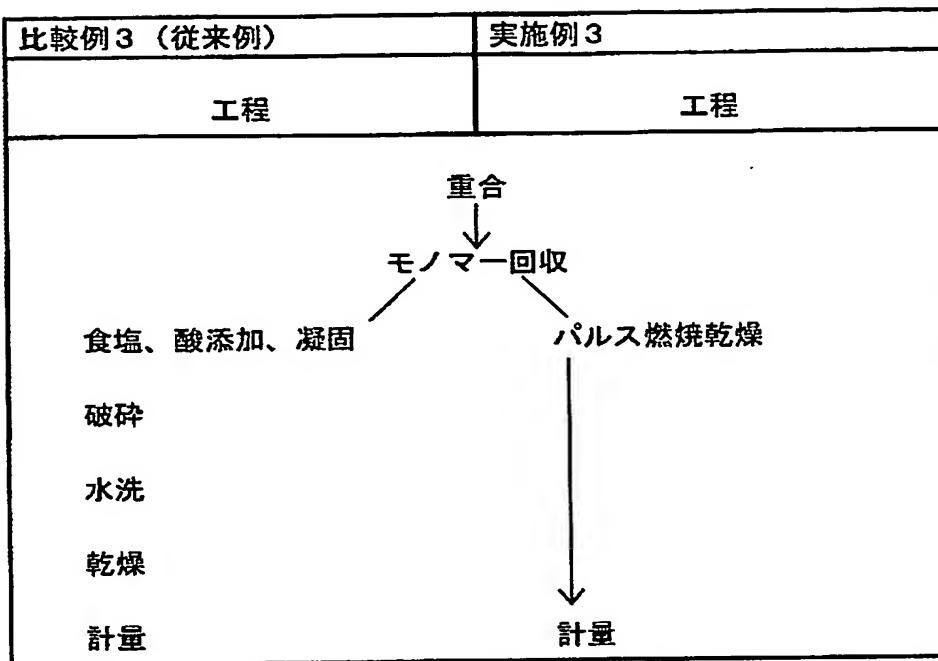
【0025】

一方実施例3では、乳化重合で得られたSBRラテックス (A9725HT日本ゼオン製 固形分50重量%) 5リットルを、周波数1000Hz、温度70℃の条件でパルス衝撃波乾燥機(パルテック社製ハイパルコン 处理能力2kg/h)を用いて乾燥させた。

【0026】

【表3】

表III



※（注）所要時間は設備により異なり、連続して行われるため省略

【0027】

実施例4及び比較例4

実施例3の方法で得られた合成ゴム（SBR）のゴム物性を市販品（日本ゼオン製Nipol11502）と比較した。即ち、表IVに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.7リットルのバンバリーミキサーで5分間混練し、140℃に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。

【0028】

次に得られたゴム組成物を15×15×0.2cmの金型中で160℃で20分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、上に示した試験法でゴム物性を測定した。結果は表IVに示す。表IVの結果から明らかなように、物性は同等以上で問題なく、ムーニー粘度が下がっており、加工性の改良が認められた。

【0029】

【表4】

表IV

原料名	比較例4	実施例4
比較例SBR (Nipol 1502, 日本ゼオン)	100	-
実施例SBR*-	-	100
HAF級カーボン (ショウブラックN339, 昭和キャボット)	40	40
酸化亜鉛 (酸化亜鉛3種, 正同化学工業)	3	3
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸YR, 日本油脂)	1	1
アロマオイル (エキストラクト4号S, 昭和シェル石油)	5	5
硫黄 (金華印微粉硫黄150mesh, 鶴見化学工業)	2	2
加硫促進剤 (ノクセラーNS-F, 大内新興化学工業)	1	1
未加硫物性		
ムーニー粘度 (ML ₁₊₄)	60	57
材料物性(室温)		
300%モジュラス (MPa)	10.8	11.2
破断強度 (MPa)	20.8	21.6
破断伸び (%)	470	476

*実施例3の方法で作成したSBR

【0030】

実施例5及び比較例5~8

以下の天然ゴムを用いて、天然ゴムの恒粘度性とゴム組成物の加硫物性を測定した。

実施例5の天然ゴム (Pulse-NRCV) :

先ず、「HA LATEX」 (Golden Hope Plantation BH D (マレーシア) 製、乾燥ゴム分 (DRC) = 60wt%) 1000gを、水2000gで希釈し、DRC=20%のNRラテックス3000gを得た。このNRラテックスに、硫酸ヒドロキシルアミンの10%水溶液6gを添加して、恒粘度剤含有ラテックスを得た。この恒粘度剤含有ラテックスを、実施例1で用いたパルス衝撃波乾燥機を用いて乾燥させ、試料を得た。

【0031】

比較例5~8の天然ゴム：一般に市販されている天然ゴムSMR CV60、STR20CV60、RSS#3及びSTR20を用いた。なお、参考のため、市販の恒粘度化天然ゴムの製法を記す。

SMR CV60：天然ゴムラテックスを原料に、天然ゴム加工工場で酸や恒粘度剤（硫酸ヒドロキシルアミン）を加えて凝固させた後、洗浄、粉碎、乾燥などの工程を経て得られる技術格付けゴム (TSR) の1種であり、恒粘度剤は乾燥ゴム100重量部に対して、0.05~0.10重量部を添加する。

STR20CV60：上級農園屑ゴム (カップランプ) を原料に、天然ゴム加工工場で洗浄、粉碎、乾燥の工程を経た後、プリブレーカで恒粘度剤（硫酸ヒドロキシルアミン）を混練して得られる技術格付けゴム (TSR) の一種。恒粘度剤は乾燥ゴム100重量部に対して、0.05~0.10重量部を添加する。

【0032】

表Vに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.7リットルのバンパリーミキサーで5分間混練し、140℃に達したときに放出してマスターバッチを得た。この

マスター バッチに加硫促進剤と硫黄を8インチオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。

【0033】

次に得られたゴム組成物を $15 \times 15 \times 0.2\text{cm}$ の金型中で 150°C で30分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、上に示した試験法でゴム物性を測定した。結果を表Vに示す。

【0034】

【表5】

表V

		実施例5	比較例6	比較例7	比較例8
原料特性 (ゴミ分) *1		0.01	0.01	0.10	0.05
原料粘度 (恒粘度性) *2	1週間後粘度 (指数)	101	100	102	113
	1ヶ月後粘度 (指数)	101	102	107	120
	3カ月後粘度 (指数)	102	103	108	133
Pulse-NRCV		100	-	-	-
SMR CV60		-	100	-	-
STR20CV60		-	-	100	-
RSS#3		-	-	-	-
STR20		-	-	-	-
配合比 (重量部)	カーボン (HAF級) (ショウウブラックN339、昭和キャラット)	45	45	45	45
	酸化亜鉛 (酸化亜鉛3種、正同化学工業)	5	5	5	5
	ステアリン酸 (ビーズステアリン酸YR、日本油脂)	3	3	3	3
	アロマオイル (エキストラクト4号S、昭和シェル石油)	6	6	6	6
	硫黄 (金華印微粉硫黄、鶴見化学工業)	2	2	2	2
	加硫促進剤 (ノクセラーネS-F、大内新興化学工業)	0.7	0.7	0.7	0.7
加硫後の 材料物性*3	300%モジュラス (指數)	104	101	96	103
	破壊強度 (指數)	108	104	96	101
	破断伸び (指數)	98	100	93	100

*1 : ISO 249:1987に従い測定した。

*2 : ISO 289-2:1994に従い測定した。恒粘度性は、製造直後のムーニー粘度を100とし、室温下で所定期間保管した後のムーニー粘度を指數で示した。この数値が大きいほど、粘度変化が大きいことを示す。

*3 : JIS K 6251-1993に従い、ダンベル形状3号形試験片により、室温下で500mm/minの引張り速度で引張り試験を行った。数値は比較例8 (STR20) の値を100とし、指數として表示した。この数値が大きいほど、物性が優れていることを示す。

【産業上の利用可能性】

【0035】

本発明に従ったラテックスからのゴムの製造方法においては、天然ゴムの場合、ラテックスからタッピングして不純物などをろ過した後、酸などによる凝固を行わず、パルス燃

焼による衝撃波の雰囲気下で噴射して、水分を除去し瞬間的にゴムラテックスを乾燥させてるのでラテックスからのゴムの製造の作業性及び熱効率を改良することができ、しかも得られたゴムの品質も、従来のような熱劣化やゲル化のおそれがなく、すぐれている。また、乳化重合による合成ゴムの場合においても、酸による凝固、クラムとセラムの分離、洗浄、乾燥という工程を経ることなく、パルス燃焼により直接ラテックス中の水分を除去できるため、大幅に生産効率が上がるだけでなく、熱履歴が大幅に減少しゴムの物性も向上できる。またクラムおよびセラムのpHや食塩濃度の調整、管理も不要になるためゴムの品質が安定するほか、酸の回収および再利用の設備、その腐食対策なども不要となる。天然ゴムその他のゴムラテックスからゴムを製造する方法として有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ゴムラテックスから、品質の劣化等を生じることなく、改良された作業性及び熱効率で、ゴムを製造する方法の提供。

【解決手段】 ゴムラテックス、また天然ゴムラテックスの場合には、必要に応じ恒粘度剤を添加した天然ゴムラテックス、をパルス燃焼による衝撃波の霧囲気下に噴射して乾燥させることによってラテックスからゴムを製造する方法。

【選択図】 なし

特願 2004-333190

出願人履歴情報

識別番号 [000006714]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区新橋5丁目36番11号
氏名 横浜ゴム株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018690

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-333190
Filing date: 17 November 2004 (17.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse